

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202325

⑬ Int. Cl.⁵C 08 G 77/04
77/14
77/26

識別記号

NUA
NUG
NUJ

庁内整理番号

6939-4 J
6939-4 J
6939-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 球状シリコン微粒子

⑯ 特 願 平2-334897

⑰ 出 願 平2(1990)11月29日

⑱ 発 明 者 渡 辺 哲 也 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 相 澤 秀 行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

球状シリコン微粒子

2. 特許請求の範囲

組成が実質的に式(I)のポリシロキサンで表わされ、



(式中、 R^1 は $\text{Z}(\text{CH}_2)_p$ であり、 Z は $-\text{NHR}^3$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{OCOCHR}^4$ 、 $=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 、
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}$

 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ O、 $-\text{SH}$ 、または $-\text{Cl}$ から選ばれる

基であり、 R^3 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、またはフェニルから選ばれる基であり、 R^4 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ から選ばれる基であり、 p は2または3である。また、 R^2 は炭素数2以

上のアルキル、炭素数2以上のアルケニル、フェニル、ベンジル、フェネチルまたは炭素数3以上のフルオロアルキルから選ばれる基である。

e 、 m 、 n は比率を表わし、次式(II)~(IV)を満足する数である。

$$e + m + n = 1 \quad \text{---(II)}$$

$$0 \leq e \leq 0.99 \quad \text{---(III)}$$

$$0 \leq m \leq 1 \quad \text{---(IV)}$$

$$0 \leq n \leq 1 \quad \text{---(V)}$$

$$0.01 \leq m + n \leq 1 \quad \text{---(VI)}$$

かつ、各シロキサン単位が実質的に均一に分布しており、長径と短径の比が1.2以下、平均粒径が0.1~1000 μm であることを特徴とする球状シリコン微粒子。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はメチル基以外の有機基を含む球状シリコン微粒子を提供するものである。

<従来の技術>

有機基がメチル基のみからなるポリシロキサ

ンを成分とする球状シリコン微粒子として、球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子が特開昭60-13813号公報で示されている。

また、メチル基以外の有機基をもつシロキサンを成分とする球状のシリコン微粒子として球状のポリメチルシルセスキオキサン微粒子をメチル基以外の有機基をもつケイ素化合物で処理し、粒子の表面を改質する例が、特開平1-185367号公報、特開平2-163127号公報に示されている。

<発明が解決しようとする課題>

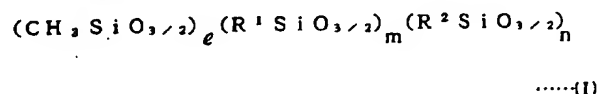
特開平1-185367号公報、特開平2-163127号公報に示されるメチル基以外の有機基をもつシロキサンを成分とする球状シリコン微粒子は別途製造されたポリメチルシルセスキオキサン微粒子を有機ケイ素化合物で処理し、その表面のみを改質した微粒子である。したがって、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造、次いで、有機ケイ素化合物による表面処理の2段階の工程が必要となる。また、

微粒子表面の有機ケイ素化合物を反応さすべきシラノール残基を制御することは非常に困難であるため、その結果、処理剤との強固な結合が得られなかったり、処理ムラの発生が生ずるなどの問題点がある。すなわち、表面が安定した組成を有する微粒子を製造することは困難である。


本発明の目的は、前記問題点が克服された球状シリコン微粒子を提供するものである。

<課題を解決するための手段>

本発明は、組成が実質的に式(Ⅰ)のポリシロキサンで表わされ、



(式中、 R^1 は $\text{Z}(\text{CH}_2)_p$ であり、 Z は $-\text{NH}\text{R}^3$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{OCO}\text{CR}^4$ 、 $=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ 、

 O 、 $-\text{SH}$ 、または $-\text{Cl}$ から選ばれる基であり、 R^3 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ またはフェニルから選ばれる基であり、 R^4 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ から選ばれる基であり、 p は2または3である。また、 R^2 は炭素数2以上のアルキル、炭素数2以上のアルケニル、フェニル、ベンジル、フェネチルまたは炭素数3以上のフルオロアルキルから選ばれる基である。

e 、 m 、 n は比率を表わす式(Ⅳ)~(Ⅶ)を満足する数である。

$$e + m + n = 1 \quad \text{.....(Ⅳ)}$$

$$0 \leq e \leq 0.99 \quad \text{.....(Ⅴ)}$$

$$0 \leq m \leq 1 \quad \text{.....(Ⅵ)}$$

$$0 \leq n \leq 1 \quad \text{.....(Ⅶ)}$$


$$0.01 \leq m + n \leq 1 \quad \text{.....(Ⅷ)}$$


かつ、各シクロキサン単位が実質的に均一に分布しており、長径と短径の比が1.2以下、平均粒径が0.1~100 μm であることを特徴とする球状シリコン微粒子である。

すなわち本発明は、メチル基以外の有機基を有するシロキサン成分を必ず有する、実質的にポリシロキサンからなる球状のシリコン微粒子である。

実質的にポリシロキサンからなるとは、ポリシロキサン以外に少量の他の有機ポリマーや無機の成分を粒子内に含んでいてもよいことを意味する。たとえば、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリル酸、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの有機ポリマーが少量共重合されていたり、物理的に混合されていてもかまわない。また、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、カーボンなどの無機成分、さらには顔料、染料、酸化防止剤など通常のポリマーに添加される成分が通常の範囲内で混合されていても何ら差支えない。

本発明において、必ず含有されるメチル基以外の有機基を有するシロキサン成分としては、 $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ および $(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})$ で表わされる。 R^1 は $\text{Z}(\text{CH}_2)_p$ であり、

Zは $-\text{NHR}^3$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{OCO}$
 $\text{CR}^4=\text{CH}_2$ 、 $-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ 、


O、 $-\text{SH}$ 、または $-\text{Cl}$ から選ばれる
 る基であり、 R^3 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 またはフェニルから選ばれる基であり、 R^4
 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ から選ばれる基であり、
 pは2または3である。

($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)の具体的な例として、
 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、



$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、 $(\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ などを挙げるこ
 とができる。


また、($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)および($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)
 において、各々が同一の有機基ではな
 く異なるものを複数種類含んでいてもよい。

本発明において、式(I)の ℓ 、 m 、 n は組成
 を表わし、式(III)から式(V)を満足する数であるが、
 大きく分けると2種のタイプに分類することが
 できる。

1つのタイプは($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)を含ま
 ないもの、すなわち $\ell=0$ の場合である。この
 場合、ポリシロキサンを形成する骨格は($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)
 と($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)とから任意
 に選ぶことができる。その中には($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)
 のみのもの(すなわち $m=1$ 、 $n=0$)、
 また($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)のみのもの(すなわち
 $n=1$ 、 $m=0$)のものも含まれる。






もう1つのタイプは($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)を
 含むもので、この場合は ℓ が0.99まで許容さ

$(\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、

 $(\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、


() $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2}$)などを

挙げることができる。 R^2 は炭素数2以上のアル
 キル、炭素数2以上のアルケニル、フェニル、
 ベンジル、フェネチルまたは炭素数3以上のフル
 オロアルキルから選ばれる基である。

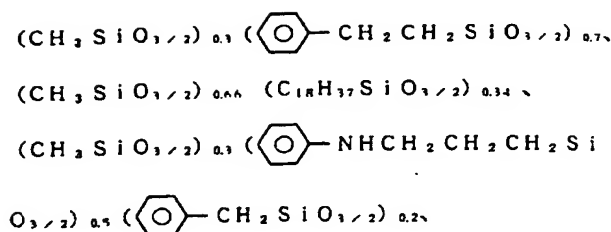
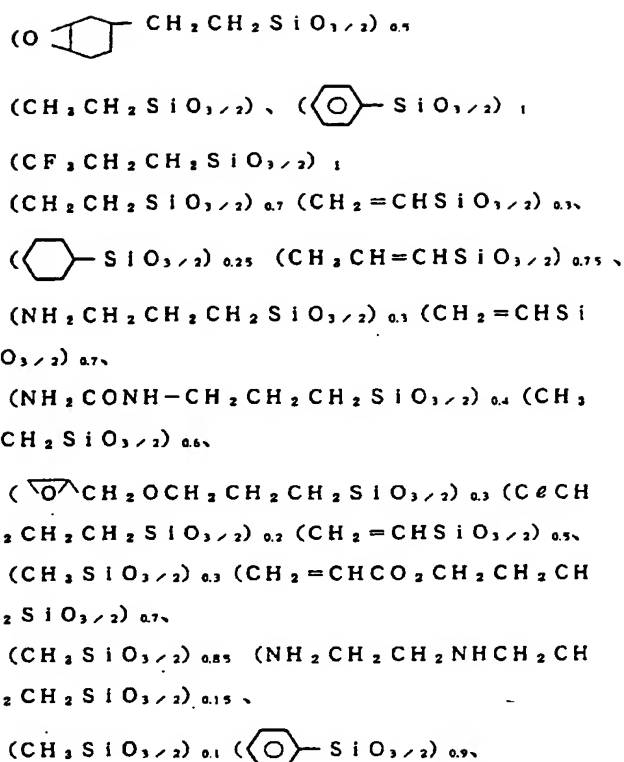
($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)の具体的な例として、
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiO}_{3/2})$ 、

、 $(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})$ 、
 $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSiO}_{3/2})$ 、、
、、


れる。すなわち、0.01以上の($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)
 および/または($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)が含ま
 れている。この中には、($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)
 と($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)とからなるもの、($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)
 と($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)とからなる
 もの、さらには($\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$)と($\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$)
 と($\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$)とからなる
 ものが含まれる。

以下に組成の具体的な例を示すが、これらは
 本発明のごく一部の例である。

$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_1$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_1$ 、
 $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_1$ 、
 $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.8}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.2}$ 、
 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.1}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.9}$ 、
 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.5}$



$(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_{0.6} (\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.2} (\text{C}_{18}\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.2}$ などである。

本発明においてシロキサン成分が複数の種類含まれる場合、それらの成分が実質的に均一に分布していることが重要である。実質的に均一とは微粒子の全体に渡ってそれぞれのシロキサン成分がほぼ等量に分布していることを意味する。たとえば、中心部はほとんど $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})$ のみであり、外側の部分がほとんど $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ で構成されていたり、粒子のどこかに $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})$ や $(\text{R}^2\text{SiO}_{3/2})$ のみからなるシロキサンの塊がある場合

は本発明の範ちゅうに含まれない。しかしながら、分子レベルで完全に均一に分布している必要はない。いわゆる完全ランダム共重合体である必要はなく、ブロック共重合体に相当するものは、十分に本発明でいう実質的に均一であることに相当する。

実質的に均一であることを確認する方法として次のようなものがある。

微粒子をアルカリ水溶液で処理すると、粒子は球状を保持しつつ、表面から徐々に溶解する。したがって、処理時間を変化させ、溶解量の異なる溶液を採取し、各々の溶液を分析すれば、それぞれの溶解液に含まれる有機基の量比、すなわち微粒子の各層の有機基の分布度を知ることができる。

本発明においては、前記ポリシロキサンからなり、長径と短径の比が1.2以下であり、平均粒径が0.1から100 μm である球状をなしていることが重要である。

一般的に微粒子の平均粒径や径の分布を測定

する方法として、顕微鏡法、コールターカウンター法、ふるい分け法、自然沈降法、遠心沈降法、光散乱法などの各種の方法があるが、前記のうち顕微鏡法以外は形状についての情報を得ることができない。本発明の微粒子は形状をも測定の対象としているため本発明でいう長径、短径、平均粒径は顕微鏡法によるものをいうこととする。顕微鏡法には光学顕微鏡を用いる方法と電子顕微鏡、特に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いる方法とがある。微粒子の径が1 μm 程度以上の場合には光学顕微鏡でも差支えないが、径が1 μm 程度以下になると分解能の問題から電子顕微鏡を用いる必要がある。径を測定するために顕微鏡の視野にあるものを直接1つ1つ読取ってもよいが、数多くの粒子の径を測定するために、一旦写真にとり、その値を読取るのが好ましい。

本発明において、長径、短径、平均粒径を求めるには、まず径を測定する必要がある。径は顕微鏡の視野または写真から直接読取った値、

すなわち、投射法による測定値を用いる。

本発明でいう長径、短径とは投射法で中心をとる径のうち、それぞれ最も大きいものおよび最も小さいものをいう。測定したN個の粒子の個々の長径、短径を a_i 、 b_i とし、

$$c_i = a_i / b_i、$$

$$d_i = 1 / 2 \times (a_i + b_i)、$$

(i は1からNを示す。)

とすると、長径と短径の比はCで表わされる。

$$C = \frac{N}{\sum_{i=1}^N c_i}$$

長径と短径の比が1.2以下とは、 $C \leq 1.2$ であることをいう。また、平均粒径は、Dで表わされる。

$$D = \frac{N}{\sum_{i=1}^N d_i}$$

平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ とは、 $0.1 \mu\text{m} \leq D \leq 100 \mu\text{m}$ であることをいう。

数1ないし4のアルキルを表わす。)あるいはそれらの部分加水分解縮合物も好ましく用いることができる。部分加水分解縮合物とは前記のトリアルコキシシランのアルコキシ基の1部が加水分解、縮合されたものでそれ自身が液状を示すか、水、有機溶媒などに可溶性のものである。

それぞれのトリアルコキシシランの具体的な例としては、式(Ⅳ)にあたるものとしてメチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシエトキシシラン、メルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルメトキシジブトキシシランなど、式(Ⅳ)にあたるものとして、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロ

測定する個数Nは多ければ多いほど好ましいが、本発明によって得られる球状微粒子は比較的径の分布が狭いため、50個以上、好ましくは100個以上程度でよい。

微粒子の中には互いにくっつきあったり融着したようなものが混在する場合があるが、個々の粒子がそれぞれ球の形をしていてくっつきあったものと認められる場合には独立した粒子として計算するものとする。

本発明の球状シリコン微粒子を得る方法としては、特に限定するものではないが、以下に代表的な方法について述べる。

原料としては、式(Ⅰ)に表わした各シロキサン単位の有機基をもつ炭素数1ないし4のトリアルコキシシラン、すなわち式(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)の化合物を用いるのが好ましい。



(R^1 、 R^2 は前記の基を意味し、 R^5 は炭素

キシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシランなど、式(Ⅵ)にあたるものとして、n-ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランなどを挙げるができる。

前記のトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物を、目的とする組成に合せた量を用い、特定の条件下で縮合させることによって本発明の目的とする球状のシリコン微粒子を得ることができる。

通常は、水または低級アルコールを溶媒として用い、シロキサン縮合触媒の存在下に加熱する。溶媒量は任意に選べるが、通常はトリアルコキシシランに対して0.5重量倍から100重

•

•

•

•

•

•



•

•

•

•

•

•

•

•

•

•



•

•

•

•

回目溶解液の両者を¹H-NMRでケイ素に結合する有機基を分析した結果を表1に示す。

表 1

有機基プロトンの化学シフト	プロトンの積分値比	
	1回目 溶解液	2回目 溶解液
$\text{Si}-\text{CH}_3 \quad \delta: 0.1$	1	1
$\begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$		
$\delta: 0.6$	0.14	0.14
$\delta: 1.8$	0.14	0.13
$\delta: 3.8$	0.44	0.45

表 1 に示した結果から、メチル基のプロトンと 3-グリシドキシプロピル基のプロトン比が、1 回目溶解液と 2 回目溶解液の間にほとんど差が認められない。しなわち、球状微粒子の表面に近い成分と、内部の成分組成が同じであることがわかる。

实施例 2

O H / 重水 (D_2O) 溶液で溶解し、 ^1H-NMR 分析の結果、 $CH_3SiO_{\frac{1}{2}}$ 単位 1 に
対し、 $\begin{array}{c} CH_2 - CHCH_2O(CH_2)_3Si \\ \quad | \\ \quad O \end{array}$

0.3/2 単位は 0.19 であった。

实施例 3 ~ 29

操作方法、条件は実施例 1 と同様に実施し、用いた原料の種類と量およびアルカリの種類を変えて実施した結果を表 2 に示した。

原料は、備考欄に記号 A ~ R で示した各種原料を用いた。

1. 4 四つ口丸底フラスコに攪拌機、溫度計、還流器、滴下ロートを取付け、フラスコに水 400 g を入れ、200 rpm で攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。50℃に到達したところでメチルトリメトキシシラン (C 0.5 ppm を含む) 20.6 g、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 6.1 g の混合液を加えた。しばらくは不均一のエマルジョン状態であったが、約 10 分後には反応系内は均一透明液となった。さらに 20 分経過後、200 rpm で攪拌しつつ、10 重量% 苛性ソーダ水溶液 14 g を添加した。約 10 秒後に反応系内は白濁した。苛性ソーダ水溶液を添加後、1 時間攪拌した後、攪拌を停止した。50~55℃で 1 時間静置後、ろ過、水洗、メタノール洗浄を行い、最後に 100℃、2 時間乾燥した。白色粉末 11.0 g を得た (収率 77%)。

走査型電子顕微鏡写真から、平均粒子径 0.7
5 μm 、長径／短径比 1.03 の球状微粒子を得た。
得られた微粒子を実施例 1 と同様に 4% Na

表 2

実施例 No.	使用原料(モル)			アルカリ 種 類	生 成 粒 子			生成粒子組成(モル比)		
	CH ₃ SiO _{1.2} 成分	R ¹ SiO _{1.2} 成分	R ² SiO _{1.2} 成分		収率(%)	平均粒径(μ)	長径/短径比	CH ₃ SiO _{1.2} 成分	R ¹ SiO _{1.2} 成分	R ² SiO _{1.2} 成分
3	A:0.15	B:0.015	-	0.35% NaOH水溶液	76	0.7	1.05	0.89	0.11	-
4	同上	C:0.015	-	同上	75	0.8	1.05	0.92	0.08	-
5	同上	D:0.015	-	同上	72	0.8	1.1	0.93	0.07	-
6	同上	E:0.015	-	同上	75	1.0	1.08	0.89	0.11	-
7	同上	F:0.015	-	同上	78	0.6	1.05	0.90	0.10	-
8	同上	G:0.015	-	同上	77	0.6	1.03	0.90	0.10	-
9	同上	H:0.015	-	同上	72	0.7	1.1	0.95	0.05	-
10	同上	I:0.015	-	同上	73	0.8	1.09	0.94	0.06	-
11	同上	J:0.015	-	同上	75	0.7	1.05	0.90	0.10	-
12	同上	K:0.015	-	同上	77	0.8	1.1	0.91	0.09	-
13	同上	-	L:0.015	同上	80	0.9	1.03	0.90	-	0.10
14	同上	-	M:0.015	5%エタレシブリン	91	0.9	1.08	0.88	-	0.12
15	同上	-	N:0.015	同上	93	1.1	1.05	0.91	-	0.09
16	同上	-	O:0.015	5%デシムリン	94	1.0	1.03	0.90	-	0.10

表 2 (つづき)

実施例 No.	使用原料(モル)			アルカリ 種 類	生 成 粒 子			生成粒子組成(モル比)		
	CH ₃ SiO _{1.2} 成分	R ¹ SiO _{1.2} 成分	R ² SiO _{1.2} 成分		収率(%)	平均粒径(μ)	長径/短径比	CH ₃ SiO _{1.2} 成分	R ¹ SiO _{1.2} 成分	R ² SiO _{1.2} 成分
17	A:0.15	-	P:0.015	5%エタレシブリン	95	0.9	1.05	0.91	-	0.09
18	同上	-	Q:0.015	5%7シモニン	95	1.0	1.07	0.89	-	0.11
19	同上	-	R:0.015	同上	96	1.1	1.02	0.91	-	0.09
20	-	E:0.1	-	0.35%NaOH	74	0.8	1.1	-	1.0	-
21	-	F:0.1	-	同上	80	0.7	1.05	-	1.0	-
22	-	G:0.1	-	同上	77	0.9	1.05	-	1.0	-
23	-	-	N:0.1	同上	75	0.7	1.03	-	-	1.0
24	-	-	O:0.1	同上	79	0.9	1.03	-	-	1.0
25	-	-	R:0.1	同上	81	0.9	1.05	-	-	1.0
26	A:0.15	C:0.02	L:0.02	同上	75	0.6	1.07	0.80	0.08	0.12
27	同上	E:0.02	O:0.02	同上	80	0.8	1.05	0.78	0.12	0.10
28	A:0.12	J:0.04	P:0.02	同上	76	0.7	1.07	0.71	0.18	0.11
29	同上	J:0.02	R:0.04	同上	81	0.6	1.05	0.69	0.09	0.22

- A:メチルトリメトキシシラン
 B:3-アミノプロピルトリエトキシシラン
 C:N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン
 D:3-アニリノプロピルトリメトキシシラン
 E:3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン
 F:3-クロロプロピルトリメトキシシラン
 G:3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
 H:3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン
 I:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
 J:3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
 K:2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン
 L:n-ヘキシルトリメトキシシラン
 M:シクロヘキシルトリエトキシシラン
 N:ビニルトリメトキシシラン
 O:フェニルトリメトキシシラン
 P:ベンジルトリメトキシシラン
 Q:フェネチルトリメトキシシラン
 R:3・3・3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン

< 発明の効果 >

本発明は、メチル基以外の各種有機基を含み、粒子全体に該有機基が分布している新しいタイプの球状シリコン微粒子である。

本発明によって得られる微粒子は化粧品、塗料、接着剤などに添加し、はっ水性、耐熱性、滑り特性などの向上に効果があり、さらに、樹脂の中に添加して硬化や熱による収縮、膨脹によって生じる応力の緩和剤、吸収剤などとして有効に利用することができる。また、表面に塗料、紫外線吸収剤などを吸着、結合したり、金属をメッキすることなどによって新たな機能を付与して利用することができる。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正書

平成 4 年 2 月 7 日

特許庁長官 深沢 巨殿



1. 事件の表示

平成 2 年 特 許 願 第 334897 号

2. 発明の名称

球状シリコン微粒子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 名 称 (315) 東レ株式会社
 代表取締役社長 前田 勝之助

4. 補正命令の日付

目 発

5. 補正により増加する請求項の数 0

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の各欄

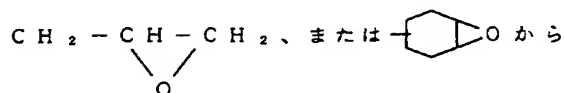
7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書5ページ下から第5行目

「……(Ⅶ)」の後に行を改めて次の文を挿入する。

「ただし、④式(I)中、Zが-NHR³、-O



選ばれる基であり、しかも0<εかつn=0の場合にはmは0.001~0.400を除き、また④式(I)中、R²が炭素数2以上のアルケニル基であり、しかも0<εかつm=0の場合にはnは0.001~0.400を除く。)」

(3) 同第10ページ下から第2行目

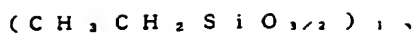
「SiO₂)_{0.9}」を

「SiO₂)_{0.9}、」と補正する。

(4) 同第11ページ第1~3行目

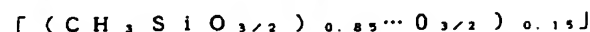
「SiO₂)_{0.9} …… SiO₂)₁」を

「SiO₂)_{0.9}、」



と補正する。

- (5) 同第11ページ下から第3～2行目



を「 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_{0.9}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}_{3/2})_{0.1}$ 」と補正する。

- (6) 同第20ページ下から第5行目～第21ページ下から第6行目

「実施例1……であった。」を

「実施例1

1ℓ四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、還流器、滴下ロートを取付け、フラスコに水400gを入れ、200rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。50℃に到達したところでメチルトリメトキシシラン(Cℓ0.5ppmを含む)10.0g、グリシドキシプロ

「

δ : 0.6	0.14	0.14
δ : 1.8	0.14	0.13
δ : 3.8	0.44	0.45

を

「

δ : 0.6	0.66	0.66
δ : 1.8	0.66	0.65
δ : 3.8	2.33	2.34

と補正する。

- (10) 同第23ページ末行目～第25ページ第4行目

「実施例2……であった。」を

「実施例2

1ℓ四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、還流器、滴下ロートを取付け、フラスコにpH12.5(25℃)の苛性ソーダ水溶液400gを入れ、300rpmで攪拌しつつ、オイ

ルトリメトキシシラン17.5gの混合液を加えた。しばらくは不均一のエマルジョン状態であったが、約3分後には反応系内は均一透明液となった。さらに27分経過後、200rpmで攪拌しつつ、1N-NaOH水溶液8mlを添加した。約20秒後に反応系内は白濁した。白濁開始と同時に攪拌を停止した。50～55℃で1時間静置後、濾過、水洗、メタノール洗浄を行い、最後に80℃、2mmHgの減圧下5時間乾燥した。白色粉末13.7gを得た(収率80%)。

走査型電子顕微鏡写真から、平均粒子径3.5μm、長径/短径比1.03の球状微粒子を得た。」と補正する。

- (1) 同第22ページ第2行目

「成分が0.2」を

「成分が0.99」と補正する。

- (8) 同第22ページ下から第7行目

「径は0.7μm」を「径は2.7μm」と補正する。

- (9) 同第23ページ表1中下から第3～末行目

ルバスにて昇温した。内温が50℃に到達したところで、滴下ロートからメチルトリメトキシシラン(Cℓ0.5ppmを含む)20.4g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン2.9gの均一混合液を2分間で滴下した。滴下終了後2分間攪拌を継続した後、攪拌を停止した。その後50～55℃、1hr静置した後、濾過した。

水300mlで3回、メタノール100mlで1回洗浄をしたのち、濾過器上のケーキを取出し、100℃、2時間乾燥して、白色粉末9.1gを得た(収率77%)。この粉末を走査型電子顕微鏡法で評価した結果、平均粒子径0.6μm、長径/短径比1.03の球状微粒子であった。

この生成微粒子0.1gを4%NaOH/重水(D₂O)溶液10gで50℃、8時間処理した。微粒子は全量溶解し、溶液は無色透明となった。

この溶液を¹H-NMRで分析した結果、

メチルシルセスキオキサン成分が1に対し、
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
成分が0.1(モル比)であった。」と補正す
る。

(11)同第25ページ第6行目

「実施例1」を「実施例2」と補正する。

(12)同第26ページを次のとおり補正する。

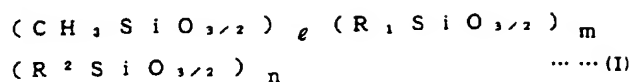
表 2

実施例 No	使用原料(モル)			アルカリ 種 類	生成粒子			生成粒子組成(モル比)		
	CH ₃ SiO _{1.5} 成分	R ¹ SiO _{1.5} 成分	R ² SiO _{1.5} 成分		収率(%)	平均粒径(μ)	長径/短径比	CH ₃ SiO _{1.5} 成分	R ¹ SiO _{1.5} 成分	R ² SiO _{1.5} 成分
3	A:0.15	B:0.015	N:0.135	0.35% NaOH水溶液	79	0.8	1.08	0.50	0.05	0.45
4	同上	C:0.015	O:0.135	同上	80	0.9	1.1	0.49	0.05	0.46
5	同上	D:0.015	N:0.135	同上	70	0.9	1.1	0.49	0.04	0.47
6	同上	E:0.015	-	同上	75	1.0	1.08	0.89	0.11	-
7	同上	F:0.015	-	同上	78	0.6	1.05	0.90	0.10	-
8	同上	G:0.015	-	同上	77	0.6	1.03	0.90	0.10	-
9	同上	H:0.015	-	同上	72	0.7	1.1	0.95	0.05	-
10	同上	I:0.015	-	同上	73	0.8	1.09	0.94	0.06	-
11	同上	J:0.015	N:0.135	同上	80	0.7	1.1	0.50	0.05	0.45
12	同上	K:0.015	O:0.135	同上	82	0.8	1.1	0.51	0.04	0.45
13	同上	-	L:0.015	同上	80	0.9	1.03	0.90	-	0.10
14	同上	-	M:0.015	5%ニトロゲン酸	91	0.9	1.08	0.88	-	0.12
15	同上	-	N:0.15	同上	88	1.1	1.1	0.49	-	0.51
16	同上	-	O:0.015	5%ニトロゲン酸	94	1.0	1.03	0.90	-	0.10

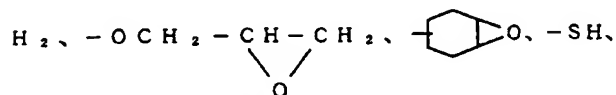
別 紙

特許請求の範囲

組成が実質的に式(I)のポリシロキサンで表わされ、



(式中、 R^1 は $\text{Z}(\text{CH}_2)_p$ であり、 Z は $-\text{NHHR}^3$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{OCOCR}^4=\text{C}$



または $-\text{C}_e$ から選ばれる基であり、 R^3 は $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ またはフェニルから選ばれる基であり、 R^4 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ から選ばれる基であり、 p は2または3である。また、 R^2 は炭素数2以上のアルキル、炭素数2以上のアルケニル、フェニル、ベンジル、フェネチルまたは炭素数3以上のフルオロアルキルから選ばれる基である。

e 、 m 、 n は比率を表わし、次式(II)~(IV)を満足

する数である。

$$e + m + n = 1 \quad \dots\dots\text{(II)}$$

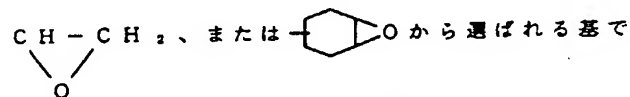
$$0 \leq e \leq 0.99 \quad \dots\dots\text{(III)}$$

$$0 \leq m \leq 1 \quad \dots\dots\text{(IV)}$$

$$0 \leq n \leq 1 \quad \dots\dots\text{(V)}$$

$$0.01 \leq m + n \leq 1 \quad \dots\dots\text{(VI)}$$

ただし、①式(I)中 Z が $-\text{NHR}^3$ 、 $-\text{OCH}_2-$



あり、しかも $0 < e$ かつ $n = 0$ の場合には m は0.

001~0.400を除き、また②式(I)中、 R^2 が

炭素数2以上のアルケニル基であり、しかも $0 < e$ かつ $m = 0$ の場合には n は0.001~0.400

を除く。))

かつ、各シロキサン単位が実質的に均一に分布しており、長径と短径の比が1.2以下、平均粒径が0.1~100 μm であることを特徴とする球状シリコーン微粒子。